

郑 胜,王佳欣,张同开. 模拟利用太阳能预处理玉米秸秆压缩成型试验[J]. 江苏农业科学,2017,45(8):261-264.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.08.070

模拟利用太阳能预处理玉米秸秆压缩成型试验

郑 胜,王佳欣,张同开

(东北电力大学化学工程学院,吉林吉林 132012)

摘要:为了降低玉米秸秆在热压成型工艺的热能输入及成型过程中的压缩能耗,首先检测了太阳聚光板焦点温度的波动范围,然后分析了在类似波动温度下秸秆的分解行为,最后采用模拟利用太阳能替代传统玉米秸秆热压成型工艺的热源,以之预处理软化秸秆,对比压缩成型的能耗变化。结果表明,太阳能聚光板聚光焦点温度速率的波动基本维持在 $\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右,且该工艺仅适宜于晴天或多云天气条件下进行。模拟利用太阳能热解秸秆的热重曲线整体与恒定升温速率下的趋势相同,起始热解温度也维持在 $260\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,且秸秆热解的动力学参数也符合传统生物质热解动力学的一般分析情况。为了避免秸秆受热分解,利用太阳能预处理秸秆温度范围为 $0\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。经模拟太阳能预处理后的玉米秸秆压缩比能耗为 24.015 J/g ,与未预处理的秸秆样品相比必能耗降低 1.194 J/g 。

关键词:玉米秸秆;压缩成型;太阳能;预处理;热解温度;动力学参数;能耗

中图分类号:TK6 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)08-0261-03

中国作为农业大国,农作物秸秆资源丰富,具有潜在的开发与应用前景^[1]。但秸秆大多以传统方式低效直燃或烧荒,造成严重的资源浪费与环境污染等问题^[2]。生物质成型技术可将低品位的生物质转换为高品位的、易存储与运输的、体积密度较大的、热效率高的生物质固体燃料^[3]。成型后的生物质燃料能量密度与中值煤相当^[4]。目前,生物质成型技术已得到一定的发展与推广,国内外学者对小麦秸秆、玉米秸秆等生物质成型技术开展了大量的研究工作^[5-6],但是在成型过程中普遍存在设备使用寿命短、耗能高、成本高等问题,难以规模化应用^[7-8]。研究比较热门的秸秆热压成型工艺可以降低成型压力,减少机械摩擦对成型设备的磨损,保证较好的成型块品质,但热压成型工艺需要大量的热能输入,间接增加了成型成本^[9-10]。由于太阳能资源具有巨大、广泛、长久、无成本等特点^[11],若能将太阳能作为秸秆热压预处理(太阳能预处理软化秸秆)的热源,将大幅度降低生物质成型技术的成本。本试验旨在研究模拟利用太阳能替代传统秸秆热压成型工艺的热源,预处理软化玉米秸秆后压缩成型,以达到降低玉米秸秆在成型过程中的压缩比能耗的目的。

1 材料与方法

1.1 原料

原料选用吉林省吉林市郊区成熟的玉米秸秆,平均株高约 2 m,上下平均直径约 2.5 cm,经去叶、去根处理后,自然风干至含水率为 9.14%,利用 F120 型粉碎机(北京市永光明医疗器械厂)将秸秆一部分粉碎并筛分至粒径为 15 mm 以下的

样品,密封保存备用,用于秸秆压缩成型试验;另一部分粉碎并筛分至粉末状样品,置于鼓风干燥箱,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,密封保存备用,用于秸秆热解试验。

1.2 设备

设备主要选用 TES-1310 型数字温度计,杭州丰华仪表厂;ZCT-B 型综合热分析仪上,北京精仪高科有限公司;KDM 型数显恒温加热套,杭州丰华仪表厂;WDW-100 型万能试验机,长春科新试验仪器有限公司。同时配备一内径为 16 mm 的压缩成型模具,成型模具见图 1。

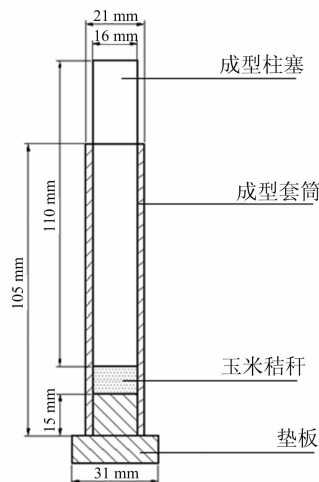


图1 压缩成型圆筒模具

1.3 方法

在室外的空旷地搭建直径为 1.5 m 的太阳聚光板,利用数字温度计测量太阳聚光板测量杆上测量点的焦斑温度。分别在晴天、多云、阴天天气条件下,在不同时刻实时监控聚光焦斑的温度。测量时间从太阳光强度充足的 11:00 至 15:00 止,测量时间间隔为 30 min,测量后计算聚光焦点的温度波动范围。

将装有 5 mg 左右秸秆样品的坩埚置于综合热分析仪上,

收稿日期:2016-02-19

基金项目:国家自然科学基金(编号:31101009);吉林省教育厅科学技术研究项目(编号:2015240);吉林省吉林市战略性新兴产业科技创新专项(编号:201331002)。

作者简介:郑 胜(1979—),男,山东泰安人,博士,副教授,主要从事生物能源、生物药物研究。E-mail:zhengs@neepu.edu.cn。

根据聚光焦点的温度波动范围数据,利用程序设定模拟太阳能不恒定的升温速率,以高纯 N₂ 为载气,载气流量 50 mL/min,使秸秆样品在氮气氛围中以不恒定的升温速率从室温升至指定温度,随着温度的升高,样品的质量发生变化,记录下热重(TG)曲线。分析秸秆在不恒定升温速率下的失重情况及热力学数据,并与恒定升温速率下的热解情况相对比,得出利用太阳能预处理秸秆的温度范围。

利用数显恒温电热套模拟太阳能作为热源预处理软化秸秆的温度波动,根据压缩成型模具的尺寸,称取 1.5 g 左右在不同预处理条件下的秸秆样品并装入模具中,利用万能试验机将秸秆以 20 mm/min 的压缩速度压缩到一定的压力下成型,计算秸秆在压缩过程中的压缩比能耗,比较得出最佳软化效果下的预处理条件。

比能耗 $E^{[12]}$ 是指生产单位质量的秸秆成型块所消耗的能量(J/g)。计算公式如下:

$$E = \frac{\int_0^l FdS}{m} \times 10^{-3}。$$

式中: S 为压缩位移,mm; F 为压缩试验力,N; m 为秸秆质量,g; l 为压缩总位移,mm。

2 结果与分析

2.1 太阳能聚光板焦点温度测量

在晴天、多云、阴天天气条件下,利用数字温度计测量太阳能聚光板聚光焦点的温度,结果见表 1。

表 1 不同天气条件下各时刻太阳能聚光板的焦点温度

时刻	温度(℃)		
	晴天	多云	阴天
11:00	561.5	476.7	—
11:30	680.1	527.0	—
12:00	592.8	98.5	—
12:30	602.5	541.2	—
13:00	638.2	622.9	—
13:30	579.0	344.6	—
14:00	494.9	425.5	—
14:30	470.6	388.7	—
15:00	455.0	360.5	—

通过多组平行试验结果发现,在晴天条件下,太阳能聚光板的聚光焦点温度有较小波动,速率波动范围在 ±5 ℃/min 左右;多云条件下,太阳能聚光板的聚光焦点温度有较大波动,速率波动范围在 ±15 ℃/min 左右;阴天条件下,太阳能聚光板的聚光效果较差,不作为试验条件考虑。

综合多种天气条件考虑,该工艺适用于晴天或多云天气条件。太阳能聚光焦点温度速率的波动范围基本维持在 ±15 ℃/min 左右。

2.2 模拟利用太阳能热解秸秆的 TG 分析

将装有 5 mg 左右秸秆样品的坩埚置于综合热分析仪上,根据程序设定气体流速、升温速率、终止温度等参数,分别将秸秆样品以 5、10、15 ℃/min 的升温速率从室温升至 500 ℃并记录下 TG 曲线,不同升温速率下秸秆的热重曲线见图 2。

利用综合热分析仪程序设定模拟太阳能的升温条件,分

别将秸秆样品以如下升温速率:第 1 组,15 ℃/min→200 ℃/min、5 ℃/min→300 ℃/min、15 ℃/min→500 ℃/min;第 2 组,15 ℃/min→200 ℃/min、10 ℃/min→300 ℃/min、15 ℃/min→500 ℃/min;第 3 组,15 ℃/min→200 ℃/min、15 ℃/min→3 000 ℃/min、5 ℃/min→500 ℃/min。

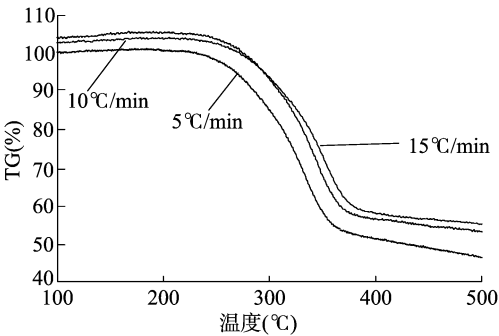


图2 秸秆在不同升温速率下的 TG 曲线

从室温升至 500 ℃并记录下热重曲线,不同升温条件下秸秆的热重曲线见图 3。

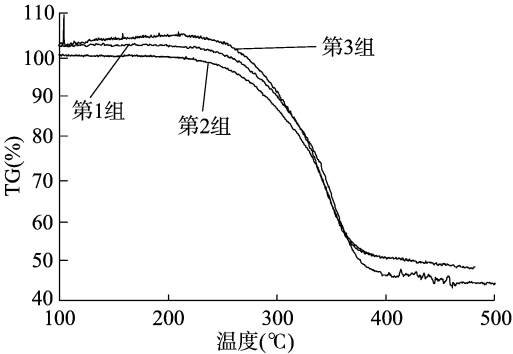


图3 秸秆在不同升温条件下的 TG 曲线

结果显示,秸秆在不同升温速率下,随着升温速率的提高,试样的失重曲线向高温区移动,起始热解温度在 260 ~ 280 ℃。而模拟利用太阳能热解秸秆,秸秆的失重曲线整体与恒定升温速率下的趋势相同,且起始热解温度也基本维持在 260 ~ 280 ℃。若利用太阳能预处理秸秆,须保证秸秆的预处理温度维持在 250 ℃ 以下,避免秸秆过热发生分解。所以,利用太阳能预处理秸秆的温度范围应保持在 0 ~ 250 ℃。

2.3 模拟利用太阳能热解秸秆的动力学分析

通常生物质热解的反应过程可以表达为:生物质→生物炭+挥发分。而生物质热解的分解速率可以表达为

$$-\frac{da}{dt} = kf(a)。$$

式中: k 为反应速率常数; a 为反应物转化率,可以表达为

$$a = \frac{m_0 - m}{m_i - m}。$$

式中: m_0 为样品初始的质量; m_i 为样品在温度 t 时的质量; m 为样品在热解完成后剩余的质量。

根据 Arrhenius 经验公式,反应速率常数 k 与温度 T 的关系可以表达为:

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)。$$

式中: A 为指前因子,min; E 为反应活化能,kJ/mol; R 为气体

常数,为 8.314 J/(mol · °C);*T* 为热力学温度,K。

所以,生物质热解的分解速率可以表达为:

-da/dt = Aexp(-E/RT)f(a)。

式中:*f*(*a*) 为转化率 *a* 的函数,由反应机理决定。

由 TG 分析程序知,升温速率 β = dt/dT 为常数。

根据 Coats - Redfem 积分法,将生物质热解的分解速率表达式分离变量积分整理,同时取近似值可得:

当 n = 1 时,

ln[-ln(1-a)/T²] = ln(AR/Eβ) - E/RT°

当 n ≠ 1 时,

ln[1 - ln(1-a)^(1-n) / (T²(1-n))] = ln(AR/Eβ) - E/RT°

秸秆热解的反应级数通常近似为一级,即 n = 1。由 n = 1 时的反应式知,ln[-ln(1-a)/T²] 与 1/T 呈线性关系,将

ln[-ln(1-a)/T²] 对 1/T 作图,将其拟合成一条直线,斜率为 -E/R,截距为 ln(AR/Eβ),可以求出反应活化能 *E*、指前因子 *A*。秸秆

在不同升温速率及升温条件下的热解动力学参数见表 2。

表 2 秸秆的热解动力学参数

升温速率 (°C/min)	反应活化能 (kJ/mol)	频率因子 (min ⁻¹)	模拟 条件	反应活化能 (kJ/mol)	频率因子 (min ⁻¹)
5	60.18	1.81 × 10 ⁵	第 1 组	58.13	1.09 × 10 ⁵
10	61.22	1.98 × 10 ⁵	第 2 组	64.17	2.56 × 10 ⁵
15	63.51	2.01 × 10 ⁵	第 3 组	63.81	2.44 × 10 ⁵

结果显示,在不同升温条件下,秸秆的热解反应活化能(*E*)和频率因子(*A*)存在差异。其中,在恒定的升温速率条件下,升温速率越大,反应活化能就越高。而当升温速率不恒定的条件下,即模拟太阳能热解秸秆的情况下,秸秆热解的动力学参数也符合一般生物质热解动力学分析。

2.4 恒温加热预处理软化秸秆压缩成型试验

利用数显恒温加热套在 50、100、150 °C 下分别以 0.5、1.0、1.5、2.0 h 加热密封在容器内的秸秆样品,利用万能试验机将样品压缩到 1 万的压力下成型。玉米秸秆的压缩比能耗见图 4。

从图 4 可以看出,通过对秸秆加热预处理,随着加热温度与加热时间的增加,秸秆的压缩比能耗与未预处理过的秸秆样品相比有一定的降低。但随着加热时间的进一步增加,秸秆的压缩比能耗有所提高,从整体来看,加热温度为 150 °C 时、秸秆的压缩比能耗降低的效果更为显著。其中当加热温度为 150 °C,加热时间为 1 h 时,秸秆的压缩比能耗为 22.612 J/g,比未预处理过的秸秆样品降低 2.597 J/g。

2.5 模拟利用太阳能预处理秸秆压缩成型的试验

依据太阳能聚光焦点温度速率波动范围(±15 °C/min)及利用太阳能预处理秸秆的温度范围(0 ~ 250 °C),利用加热套模拟太阳能预处理秸秆的试验条件见表 3,加热密封在容器内的秸秆样品后,利用万能试验机将样品压缩到 1 万的压力下成型。结果显示,由于太阳能具有不稳定性,所以利用加

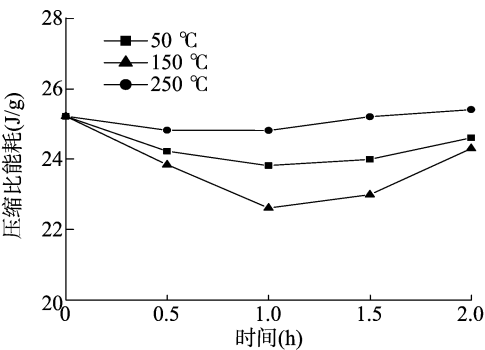


图 4 不同加热温度与时间下玉米秸秆的压缩比能耗

热套模拟太阳能预处理秸秆的加温速率需呈现出不规律性。整体来看,秸秆的压缩比能耗与未预处理过的秸秆样品相比都有一定的降低。其中,当加热温度在 0 ~ 50 °C 时,加热时间对秸秆的压缩比能耗并没有太大影响;当加热温度在 50 ~ 150 °C 时,加热时间越长,秸秆的压缩比能耗降低越明显;而当加热温度在 150 ~ 250 °C 时,加热时间越短,秸秆的压缩比能耗降低越明显。为了节约时间与成本,当秸秆在 0 ~ 50 °C 加热预处理 10 min、50 ~ 150 °C 加热预处理 20 min、150 ~ 250 °C 加热预处理 10 min 时,秸秆的压缩比能耗为 24.015 J/g,比未预处理的秸秆样品降低 1.194 J/g(表 3)。

表 3 模拟太阳能预处理秸秆的试验条件

试验组	试验条件			比能耗 (J/g)
	温度 1(°C)/ 时间 1(min)	温度 2(°C)/ 时间 2(min)	温度 3(°C)/ 时间 3(min)	
0	0 ~ 50/0	50 ~ 150/0	150 ~ 250/0	25.209
1	0 ~ 50/10	50 ~ 150/10	150 ~ 250/20	25.903
2	0 ~ 50/10	50 ~ 150/20	150 ~ 250/10	24.015
3	0 ~ 50/10	50 ~ 150/20	150 ~ 250/20	24.758
4	0 ~ 50/20	50 ~ 150/10	150 ~ 250/20	24.986
5	0 ~ 50/20	50 ~ 150/20	150 ~ 250/10	24.078
6	0 ~ 50/20	50 ~ 150/20	150 ~ 250/20	24.632

3 结论与讨论

利用数字温度计测量太阳能聚光板上聚光焦点的温度,计算得出太阳能作为热源条件下的温度速率波动范围,基本维持在 ±15 °C/min 左右,且该工艺仅适宜于晴天或多云的天气条件下进行。

分别在恒定升温速率及模拟利用太阳能作为热源下热解秸秆,模拟利用太阳能热解秸秆的 TG 曲线整体与恒定升温速率下趋势相同,起始热解温度也维持在 260 ~ 280 °C,且秸秆热解的动力学参数符合传统生物质热解动力学的一般分析情况。为了避免秸秆受热分解,利用太阳能预处理秸秆的温度范围应保持在 0 ~ 250 °C。

利用加热套预处理秸秆,加热温度和时间对秸秆的成型均有一定的影响,当加热温度为 150 °C、加热时间为 1 h 时,秸秆的压缩比能耗为 22.612 J/g,比未预处理过的秸秆降低 2.597 J/g。此外,利用加热套模拟太阳能预处理秸秆压缩成型,当秸秆在 0 ~ 50 °C 加热预处理 10 min、50 ~ 150 °C 加热预处理 20 min、150 ~ 250 °C 加热预处理 10 min 时,秸秆的压缩比能耗为 24.015 J/g,比未预处理过的秸秆样品降低 1.194 J/g。

刘嘉伟,洪春来,刘会萍,等.大型海藻营养元素的区域性差异及其修复生态环境的潜在模式[J].江苏农业科学,2017,45(8):264-268.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.08.071

大型海藻营养元素的区域性差异 及其修复生态环境的潜在模式

刘嘉伟¹,洪春来²,刘会萍¹,包律婷¹,戴之希¹,王国栋¹,翁焕新¹

(1.浙江大学环境与生物地球化学研究所,浙江杭州 3100272; 2.浙江省农业科学院,浙江杭州 310021)

摘要:为了揭示大型海藻中营养成分含量的差异及其修复环境的能力,通过系统测定4个区系的大型海藻——海带的主要营养成分和微量营养成分含量水平,发现海带中氮、磷、碘、铁等元素含量有很大差异,且含碘量随纬度递减呈现出明显的下降趋势,由8 165 $\mu\text{g/g}$ 降低至2 896 $\mu\text{g/g}$ 。利用海带制作海藻碘肥,在此基础上培育含碘蔬菜。结果表明,蔬菜中含碘量有明显的提升,最高可达103 mg/kg ,同时土壤中碘的溶出率控制保持在6.5%以下,这论证了海藻碘肥培育含碘蔬菜及提高土壤碘背景值的可行性。以海带为基础,提出了构建包括规模化海带养殖、海带发酵提取生物质能源、海藻有机碘肥生产、含碘植物性食品培育在内的潜在模式和技术框架。

关键词:海带;海藻碘肥;营养成分;区域性差异;生物地球化学;生态环境;修复;潜在模式;技术框架

中图分类号: X171.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)08-0264-05

近年来,随着海水富营养化的问题日趋严重^[1-2],如何修复海水成为人们关注的环境热点^[3-5]。其中,利用海藻净化海水越来越受到国内外学者重视。研究表明,大型海藻可以有效地吸收海水中的N、P等富营养盐^[6-7],在25℃下,大部分大型海藻的吸收能力达到最大值,如江蓠对N的吸收速率在15℃时达到 $(0.507 \pm 0.136) \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ^[8]。利用海藻净化海水后,将产生大量的海藻植株,然而目前对海藻二次利用无法消耗如此多的海藻植株,这使得海藻修复海水富营养化的课题一直受到制约^[9-10]。另一方面,由于部分内陆地区

土壤中的碘背景值含量较低,仅为2 mg/kg ^[11-12],结果导致粮食和蔬菜等植物性食品普遍缺碘^[13-15],最终造成地区环境缺碘。传统的食盐补碘方法,因为食盐中 KIO_3 对脑部的安全隐患及烹饪损失率高达60%等缺陷^[16-18],渐渐受到质疑,而海藻中丰富的含碘量,正好提供了一种生物补碘的新思路。

寻找到一种可以充分利用海藻,即一方面可以大量消耗修复海水后的海藻植株,同时也可以保留海藻中的营养物质,尤其是对碘的充分利用,显得尤为重要。因此,海藻碘肥化可能是一个一举两得的措施,值得深入研究。

先前的研究表明,在众多大型海藻中,海带对N、P的吸收速率和效率最高^[19-20],且由于海带含碘量高、适应性强、方便运输和保存^[21],被认为是理想的海藻碘肥化的原料。然而对不同区系海带中各种营养成分含量的差异,及以海带作为海藻碘肥原料时的标准的研究,都相对较少。以扩大海带养殖为基础构建的产业链结构及量化其对环境修复的能力,也尚缺乏一定的研究。因此,本研究选择以海带作为研究对象,

收稿日期:2016-01-31

基金项目:国家自然科学基金(编号:40873058,40373043);浙江省国土资源厅地质勘查项目(省资)(编号:2014002)。

作者简介:刘嘉伟(1991—),男,江西鹰潭人,硕士研究生,从事环境地球化学研究。E-mail:liujiaw0903@163.com。

通信作者:翁焕新,博士,教授,从事环境地球化学研究。E-mail:gswhghx@zju.edu.cn。

参考文献:

- [1] 吕超峰,韦伊强,赵瑞晓,等.农业废弃物秸秆综合利用技术的研究[J].能源与环境科学,2014(3):187-189.
- [2] 张宗兰,刘辉利,朱义年.我国生物质能利用现状与展望[J].中外能源,2009,14(4):27-32.
- [3] 张霞,蔡宗寿,陈丽红,等.生物质成型燃料致密成型机理及品质评价指标[J].可再生能源,2014,32(12):1917-1921.
- [4] 刘延春,张英楠,刘明,等.生物质固化成型技术研究进展[J].世界林业研究,2008,21(4):41-47.
- [5] Demirbas A. Physical properties of briquettes from waste paper and wheat straw mixtures[J]. Energy Conversion and Management, 1999, 40(4):437-445.
- [6] Phani A, Lope T, Greg S. Compaction characteristics of barley, canola, oat and wheat straw[J]. Biosystems Engineering, 2009, 104(3):

335-344.

- [7] 夏先飞,武凯,孙宇,等.生物质(秸秆)致密成型技术研究进展[J].中国农机化学报,2013,34(6):36-42.
- [8] 廖娜,韩鲁佳,黄光群,等.含水率和压缩率对秸秆开式压缩能耗的影响[J].农业工程学报,2011,27(1):318-322.
- [9] 任爱玲,闫石.生物质成型技术的研究[J].科学技术与工程,2013,13(16):4765-4768.
- [10] 陈正宇,陆鑫,徐德民.生物质压缩成型工艺参数[J].塑性工程学报,2012,19(3):98-104.
- [11] Gude V G, Nirmalakhandan N. Sustainable desalination using solar energy[J]. Energy Conversion, 2010, 51(11):2245-2251.
- [12] Mani S, Tabil L G, Sokhansanj S. Specific energy requirement for compacting corn stover[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(12):1420-1426.